

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Patrick BOURGES et al.

Serial No. : New

Filed : February 20, 2004

For : Process of Hydrocracking in Two Stages Using an Amorphous Catalyst Based on Platinum and Palladium

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

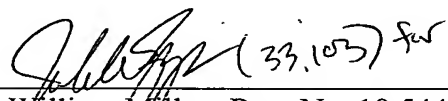
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s), benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
FR	03/02.200	February 21, 2003

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,



I. William Millen, Reg. No. 19,544
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2126

Date: February 20, 2004

THIS PAGE BLANK (USPTO)



2

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*02

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

REMISE DES PIÈCES DATE 21 FEV. 2003 LIEU 0302200 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 21 FEV. 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) CGB/BD			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ N° _____	Date _____ Date _____
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/>	Date _____
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE D'HYDROCRAQUAGE EN DEUX ETAPES UTILISANT UN CATALYSEUR AMORPHE A BASE DE PLATINE ET DE PALLADIUM			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	[9][2][8][5][2] RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 21 FEV. 2003 LIEU ggg N° D'ENREGISTREMENT 0302200 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		CGB/BD	
6 MANDATAIRE <i>(s'il y a lieu)</i>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
	Pays		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Jean-Paul NGUYEN Adjoint au Directeur - Propriété Industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. MARTIN	

La présente invention concerne le domaine de l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées en vue de produire des distillats moyens, et plus particulièrement du gasoil.

5 L'hydrocraquage de coupes pétrolières lourdes est un procédé très important du raffinage permettant de produire, à partir de charges lourdes excédentaires et peu valorisables, des fractions plus légères. Dans certains cas, ces procédés peuvent également produire un résidu fortement purifié pouvant fournir d'excellentes bases pour huiles.

10 Certains procédés d'hydrocraquage, souvent qualifiés de procédés "once through", comportent une étape préalable d'hydrotraitement avec une conversion limitée en fractions légères et permettant de transformer les composés organiques azotés et sulfurés. Ces types de procédés ne comportent généralement pas de séparation intermédiaire entre l'hydrotraitement et l'hydrocraquage.

15 D'autres procédés d'hydrocraquage comportent une étape préalable d'hydroraffinage permettant de convertir entre 20 et 60% de la charge, une étape de séparation pour récupérer les produits non convertis et une étape d'hydrocraquage. Ces procédés sont souvent qualifiés de procédés en deux étapes.

20 La demande de brevet internationale WO 99/47625 décrit un procédé pour convertir une charge d'hydrocarbure en un produit ayant un poids moléculaire moyen plus bas. Ce procédé comprend une étape d'hydrocraquage mise en œuvre à l'aide d'un catalyseur à base d'une composante de craquage et d'une composante d'hydrogénation, cette dernière comprenant du palladium et du platine dans un ratio molaire variant entre 10:1 et 1:10.

25 La mise en œuvre d'un tel procédé implique généralement l'utilisation d'un catalyseur d'hydrocraquage comportant une zéolithe, ce qui permet de produire des gaz, des essences et des distillats moyens avec des niveaux de conversion élevés, mais ceci en dépit d'une sélectivité médiocre en distillats moyens.

30 Il a été trouvé un procédé de production de distillats moyens permettant de concilier une conversion forte, avec un niveau de sélectivité élevé en distillats moyens, et ceci, dans des conditions opératoires favorables à une augmentation de la durée de cycle des catalyseurs et à la production de gasoils et de kérosène d'excellente qualité.

Par gasoil d'excellente qualité, on entend un gasoil ayant :

- une teneur en soufre inférieure à 50 ppm, de préférence inférieure à 30 ppm, et de manière plus préférée inférieure à 10 ppm,
- un indice de cétane supérieur à 51, de préférence supérieur à 55,
- une teneur en composés polyaromatiques inférieure à 11% poids, de préférence inférieure à 5 % poids, et de manière plus préférée inférieure à 2% poids, et
- une teneur en composés aromatiques inférieure à 15% poids, de préférence inférieure à 10 % poids.

Par kérosène d'excellente qualité, on entend un kérosène dont le point de fumée est supérieur à 20 mm, de préférence supérieur à 25 mm.

La présente invention concerne donc un procédé d'hydrocraquage pour la conversion d'une charge d'hydrocarbures, qui comprend :

- une étape d'hydroraffinage, dans laquelle on met en contact la charge avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydroraffinage, à une température T1, et on récupère un effluent comprenant des produits convertis et des produits non convertis,
- éventuellement une étape de séparation dans laquelle on sépare au moins une partie des produits convertis formés lors de l'étape d'hydroraffinage et une fraction comprenant les produits non convertis, et
- une étape d'hydrocraquage, dans laquelle les produits non convertis (donc éventuellement au moins une partie de la fraction contenant lesdits produits issus de la séparation) sont, au moins en partie, mis en contact avec de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur d'hydrocraquage amorphe comprenant un support, du palladium et du platine, à une température T2 inférieure à T1, la différence entre T1 et T2 étant comprise entre 5 et 50°C, de préférence entre 10 et 40°C, de manière plus préférée entre 15 et 30°C.

Des charges très variées peuvent être traitées par le procédé de l'invention. Généralement ces charges contiennent au moins 20% en volume, et souvent au moins 80% en volume, de composés ayant un point d'ébullition au-dessus de 340°C.

De préférence, 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 340°C, et de manière plus préférée, 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 370°C.

La teneur en azote des charges hydrocarbonées traitées dans le procédé
5 selon l'invention est généralement supérieure à 500 ppm en poids, de préférence comprise entre 500 et 5000 ppm en poids, de manière plus préférée entre 700 et 4000 ppm en poids et, de manière encore plus préférée entre 1000 et 3000 ppm en poids.

La teneur en soufre de ces charges hydrocarbonées est, quant à elle, de
10 préférence comprise entre 0,01 et 5% en poids, de manière plus préférée entre 0,2 et 4% en poids.

Selon le procédé de l'invention, la charge est soumise, dans une première zone réactionnelle, à au moins une étape d'hydroraffinage, lors de laquelle elle est mise en contact avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydroraffinage.
15 Pendant cette étape d'hydroraffinage, la charge subit généralement une hydrodésulfuration, une hydrodéazotation, ainsi qu'une conversion d'une partie de celle-ci en produits de conversion tels que des gaz, des essences, et des distillats moyens.

Les catalyseurs d'hydroraffinage peuvent être choisis parmi les catalyseurs
20 couramment utilisés dans ce domaine.

Le catalyseur d'hydroraffinage peut, de préférence, comprendre une matrice, au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique.

La matrice peut être constituée par des composés, utilisés seuls ou en
25 mélange, tels que l'alumine, l'alumine halogénée, la silice, la silice-alumine, les argiles (choisies par exemple parmi les argiles naturelles telles que le kaolin ou la bentonite), la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon, les aluminates. On préfère utiliser des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ces
30 formes connues de l'Homme du métier, et de manière encore plus préférée les alumines, par exemple l'alumine gamma.

L'élément hydro-déshydrogénant peut être choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII non noble de la classification périodique. De préférence, l'élément hydro-déshydrogénant est choisi dans le groupe formé par le molybdène, le tungstène, le nickel et le cobalt. De manière plus préférée, l'élément hydro-déshydrogénant comprend au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII non noble. Cet élément hydro-déshydrogénant peut, par exemple, comprendre une combinaison d'au moins un élément du groupe VIII (Ni, Co) avec au moins un élément du groupe VIB (Mo, W).

De préférence, le catalyseur d'hydrorafinage comprend, en outre, au moins un élément dopant déposé sur ledit catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium. En particulier, le catalyseur d'hydrorafinage peut comprendre, comme éléments dopants, du bore et/ou du silicium, avec éventuellement en plus du phosphore. Les teneurs en bore, silicium, phosphore sont généralement comprises entre 0,1 et 20%, de préférence 0,1 et 15%, de manière plus préférée entre 0,1-10%.

Le catalyseur d'hydrorafinage peut avantageusement comprendre du phosphore. Ce composé apporte entre autres deux avantages principaux au catalyseur d'hydrorafinage, un premier avantage étant une plus grande facilité de préparation dudit catalyseur, lors notamment de l'imprégnation de l'élément hydro-déshydrogénant, par exemple à partir de solutions à base de nickel et de molybdène. Un deuxième avantage apporté par ce composé est une augmentation de l'activité en hydrogénation du catalyseur.

Le catalyseur d'hydrorafinage peut comprendre en outre au moins un élément du groupe VIIA (chlore, fluor préférés), et/ou au moins un élément du groupe VIIB (manganèse préféré), éventuellement au moins un élément du groupe VB (niobium préféré).

Dans un catalyseur d'hydrorafinage préféré, la concentration totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids, de préférence entre 7 et 30 % en poids, et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 20 et 1,25, de préférence entre 10 et 2. La concentration en

oxyde de phosphore P_2O_5 peut être inférieure à 15 % en poids, de préférence inférieure à 10 % poids.

Dans un autre catalyseur d'hydroraffinage comprenant du bore et/ou du silicium, de préférence du bore et du silicium, ledit catalyseur comprend
5 généralement, en % en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur,

- de 1 à 99%, de préférence de 10 à 98% et de manière plus préférée de 15 à 95% d'au moins une matrice,
- de 3 à 60%, de préférence, de 3 à 45% et, de manière plus préférée de 3 à 30% d'au moins un métal du groupe VIB,
- 10 - éventuellement de 0 à 30%, de préférence de 0 à 25% et, de manière plus préférée de 0 à 20% d'au moins un métal du groupe VIII,
- de 0,1 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et, de manière plus préférée
- de 0,1 à 10% de bore et/ou de 0,1 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière plus préférée de 0,1 à 10% de silicium,
- 15 - éventuellement de 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et, de manière plus préférée de 0,1 à 10% de phosphore, et
- éventuellement de 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et, de manière plus préférée de 0,1 à 10% d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA, par exemple le fluor.

20 Dans un autre catalyseur d'hydroraffinage, ledit catalyseur comprend :

- entre 1 et 95% en poids (% oxyde) d'au moins une matrice, de préférence l'alumine,
- entre 5 et 40% en poids (% oxyde) d'au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble,
- 25 - entre 0 et 20%, de préférence entre 0,1 et 20% en poids (% oxyde) d'au moins un élément promoteur choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium,
- entre 0 et 20% en poids (% oxyde) d'au moins un élément du groupe VIIB (manganèse par exemple),
- entre 0 et 20% en poids (% oxyde) d'au moins un élément du groupe VIIA (fluor, chlore par exemple); et
- 30 - entre 0 et 60% en poids (% oxyde) d'au moins un élément du groupe VB (niobium par exemple).

D'une façon générale, on préfère des catalyseurs d'hydroraffinage ayant des rapports atomiques suivants:

- un rapport atomique métaux du groupe VIII/métaux du groupe VIB allant de 0 à 1;
- un rapport atomique B/métaux du groupe VIB allant de 0,01 à 3,
- un rapport atomique Si/métaux du groupe VIB allant de 0,01 à 1,5,
- un rapport atomique P/métaux du groupe VIB allant de 0,01 à 1, et
- un rapport atomique éléments du groupe VIIA/métaux du groupe VIB allant de 0,01 et 2.

Les catalyseurs d'hydroraffinage particulièrement préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes formé par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor.

Les catalyseurs d'hydroraffinage décrits ci-dessus sont donc utilisés lors de l'étape d'hydroraffinage, souvent appelée étape hydrotraitement.

De préférence, le catalyseur d'hydroraffinage est préalablement soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure, avant la mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur, soit ex-situ.

De préférence, les conditions opératoires utilisées lors de l'étape d'hydroraffinage peuvent être définies comme suit :

- une température T1 allant de 330 à 420°C, de préférence de 350 à 410°C, de manière plus préférée de 360 à 400°C et, de manière encore plus préférée, de 370 à 390°C;
- une pression supérieure à 7,5 MPa, de préférence supérieure à 8,2 MPa, de manière plus préférée supérieure à 9,0 MPa, et de manière encore plus préférée supérieure à 11,0 MPa et inférieure à 20 MPa;
- une vitesse spatiale allant de 0,1 à 6 h⁻¹, de préférence, de 0,2 à 3 h⁻¹;
- une quantité d'hydrogène introduite avec un rapport volumique en litre d'hydrogène par litre d'hydrocarbures allant de 100 et 2000 l/l.

Lors de l'étape d'hydrosaffinage du procédé de l'invention, les teneurs en composés azotés organiques, en composés soufrés organiques et en hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés sont généralement réduites. Une grande partie des produits organiques azotés et soufrés de la charge se retrouve
5 transformée en H_2S et en NH_3 .

Les conditions opératoires de l'étape d'hydrosaffinage sont, de préférence, établies de manière à ce que la teneur en azote organique de la charge issue de cet hydrosaffinage soit inférieure à 10 ppm poids, de préférence inférieure à 5 ppm.

De préférence, les conditions opératoires de l'étape d'hydrosaffinage sont
10 établies de manière à obtenir un niveau de conversion de la charge en composés dont le point d'ébullition est inférieur $340^{\circ}C$, ou mieux inférieur à $370^{\circ}C$, compris entre 10 et 50 %, de préférence entre 20 et 40%.

Selon le procédé de la présente invention, l'effluent récupéré lors de l'étape d'hydrosaffinage est soumis à une étape de séparation dans laquelle on sépare au
15 moins une partie des produits convertis formés lors de l'étape d'hydrosaffinage et une fraction comprenant les produits non convertis.

L'effluent de cette étape d'hydrosaffinage peut être envoyé dans un moyen de séparation, tel que par exemple un ballon séparateur, afin d'éliminer l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène produits lors de l'étape d'hydrosaffinage. L'effluent hydrocarboné,
20 issu de cette séparation peut subir une distillation atmosphérique. Cette distillation peut être complétée, dans certains cas, par une distillation sous vide. La distillation a pour but de réaliser la séparation entre les produits convertis, c'est à dire généralement ayant des points d'ébullition inférieurs à $340^{\circ}C$, de préférence, inférieurs à $370^{\circ}C$ et une fraction, généralement liquide, comprenant les produits non
25 convertis.

On peut avantageusement distiller à pression atmosphérique pour obtenir plusieurs produits convertis, tels que par exemple, des essences, du kérosène, du gasoil, ainsi que des produits non convertis ayant un point d'ébullition initial supérieur à $340^{\circ}C$, ou encore supérieur à $370^{\circ}C$.

30 Selon le procédé de la présente invention, la fraction comprenant les produits non convertis est, au moins en partie, soumise à une étape d'hydrocraquage.

De préférence, la fraction soumise à une étape d'hydrocraquage est essentiellement constituée par des produits ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C, de préférence supérieur à 370°C.

5 Cette fraction soumise à l'étape d'hydrocraquage a généralement de très faibles teneurs en soufre organique, en azote organique, en sulfure d'hydrogène et en ammoniac. Par soufre organique et azote organique, on entend le soufre et l'azote inclus dans des composés organiques.

La teneur en azote organique de la partie de la fraction comprenant les produits non convertis soumise à l'étape d'hydrocraquage est, de préférence
10 inférieure à 10 ppm en poids, de manière plus préférée inférieure à 5 ppm poids.

La teneur en soufre organique de la partie de la fraction comprenant les produits non convertis soumise à l'étape d'hydrocraquage est, de préférence inférieure à 100 ppm en poids, de manière plus préférée inférieure à 20 ppm poids.

La teneur en H₂S de la partie de la fraction comprenant les produits non
15 convertis soumise à l'étape d'hydrocraquage est, de préférence inférieure à 100 ppm en poids, de manière plus préférée inférieure à 10 ppm en poids et, de manière encore plus préférée inférieure à 5 ppm poids.

La teneur en NH₃ de la partie de la fraction comprenant les produits non convertis soumise à l'étape d'hydrocraquage est, de préférence inférieure à 100 ppm
20 en poids, de manière plus préférée inférieure à 10 ppm en poids et de manière encore plus préférée inférieure à 5 ppm poids.

Selon le procédé de l'invention, l'étape d'hydrocraquage est réalisée par mise en contact avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrocraquage.

L'hydrogène utilisé lors de l'étape d'hydrocraquage a généralement une teneur
25 en sulfure d'hydrogène inférieure à 100 ppm, de préférence inférieure à 10 ppm, de manière plus préférée inférieure à 5 ppm et une teneur en ammoniac inférieure à 50 ppm, de préférence inférieure à 10 ppm, de manière plus préférée inférieure à 5 ppm.

Selon le procédé de l'invention, le catalyseur d'hydrocraquage présente un
30 caractère amorphe ou non zéolitique. Le catalyseur d'hydrocraquage comporte généralement au moins un support acide amorphe et au moins une fonction hydro-déshydrogénante de type métal noble.

Les supports ont généralement de grandes surfaces pouvant aller de 150 à 800 m²g⁻¹ et présentent une acidité superficielle. Ils peuvent être choisis parmi les alumines halogénées (notamment chlorées ou fluorées), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les combinaisons d'oxyde de titane, de silicium et d'aluminium, les combinaisons d'oxydes de zirconium, d'aluminium et de silicium, les silice-alumines amorphes, les silice-alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment). Ces oxydes ou combinaisons d'oxydes amorphes peuvent être obtenus par toutes les méthodes de synthèse connues de l'homme du métier. De préférence, le support du catalyseur d'hydrocraquage est une silice-alumine amorphe.

Le support peut être constitué de silice-alumine pure ou résulter du mélange, avec ladite silice-alumine, d'un liant tel que la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃), les argiles, l'oxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de bore (B₂O₃) et la zircone (ZrO₂) et tout mélange avec les liants précédemment cités. Les liants préférés sont la silice et l'alumine et, de manière encore plus préférée l'alumine sous toutes ces formes connues de l'homme du métier, par exemple l'alumine gamma. La teneur pondérale en liant dans le support du catalyseur peut être comprise entre 0 et 40% en poids, de préférence entre 1 et 40% en poids, et de manière plus préférée entre 5% et 20% en poids. Il en résulte que la teneur pondérale en silice-alumine est généralement comprise entre 60 – 100 % en poids. Cependant, les catalyseurs dont le support est constitué uniquement de silice-alumine sans aucun liant sont préférés.

Le support peut être préparé par mise en forme de la silice-alumine en présence ou en absence de liant par toute technique connue de l'homme du métier. La mise en forme peut être réalisée par exemple par extrusion, par pastillage, par la méthode de la coagulation en goutte (oil-drop), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du métier. Au moins une calcination peut être effectuée après l'une quelconque des étapes de la préparation, elle est habituellement effectuée sous air à une température d'au moins 150°C, de préférence au moins 300°C.

Les supports de catalyseur peuvent présenter un certain nombre de caractéristiques.

Parmi les caractéristiques utilisées dans ce qui suit, la surface spécifique B.E.T. est déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D

3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique « The Journal of American Society », 60, 309, (1938).

Concernant les mesures de volumes, elles sont généralement réalisées par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar, utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact pour les supports silice-alumine amorphe de 140°. On définit le diamètre moyen mercure, D_{moyen} , comme étant un diamètre tel que tous les pores de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume poreux (VHg), dans un intervalle compris entre 36 Å et 1000 Å. Afin d'obtenir une meilleure précision, la valeur du volume mercure en ml/g donnée dans le texte qui suit correspond à la valeur du volume mercure total en ml/g mesurée sur l'échantillon moins la valeur du volume mercure en ml/g mesurée sur le même échantillon pour une pression correspondant à 30 psi (environ 2 bars). Afin de mieux caractériser la distribution poreuse, on définit les critères de distribution poreuse suivants en mercure: le volume V1 correspond au volume contenu dans les pores dont le diamètre est inférieur au diamètre moyen moins 30 Å. Le volume V2 correspond au volume contenu dans les pores de diamètre supérieur au diamètre moyen moins 30 Å et inférieur au diamètre moyen plus 30 Å. Le volume V3 correspond au volume contenu dans les pores de diamètre supérieur au diamètre moyen plus 30 Å. Le volume V4 correspond au volume contenu dans les pores dont le diamètre est inférieur au diamètre moyen moins 15 Å. Le volume V5 correspond au volume contenu dans les pores de diamètre supérieur au diamètre moyen moins 15 Å et inférieur au diamètre moyen plus 15 Å. Le volume V6 correspond au volume contenu dans les pores de diamètre supérieur au diamètre moyen plus 15 Å.

Dans ce qui suit, la distribution poreuse mesurée par adsorption d'azote a été déterminée par le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH). L'isotherme d'adsorption - désorption d'azote selon le modèle BJH est décrit dans le périodique "The Journal of American Society", 73, 373, (1951) écrit par E.P.Barrett, L.G.Joyner et P.P.Halenda. Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par volume adsorption azote, le volume mesuré pour $P/P_0 = 0.99$; pression pour laquelle il est admis que l'azote a rempli tous les pores. On définit le diamètre moyen désorption azote comme étant un diamètre tel que tous les pores inférieurs à ce diamètre constituent 50% du

volume poreux (V_p) mesuré sur la branche de désorption de l'isotherme azote. Par surface adsorption, on entend la surface mesurée sur la branche de l'isotherme d'adsorption. On se reportera par exemple à l'article de A. Lecloux "Mémoires Société Royale des Sciences de Liège, 6ème série, Tome I, fasc.4, pp.169-209 (1971)".

La teneur en sodium a été, quant à elle, mesurée par spectrométrie d'absorption atomique.

Dans l'exposé qui suit, l'analyse des rayons X est réalisée sur poudre avec un diffractomètre Philips PW 1830 opérant en réflexion et équipé d'un monochromateur arrière en utilisant la radiation $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.7890 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1.793 \text{ \AA}$, rapport d'intensité $K_{\alpha 1} / K_{\alpha 2} = 0.5$). Pour le diagramme de diffraction X de l'alumine gamma, on se reportera à la base de données ICDD, fiche 10-0425. En particulier, les 2 pics les plus intenses sont situés à une position correspondant à un d compris entre 1,39 et 1,40 \AA et un d compris entre 1,97 \AA à 2,00 \AA . On appelle d la distance inter-réticulaire qui est déduite de la position angulaire en utilisant la relation de Bragg ($2 d_{(hkl)} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$). Par alumine gamma, on entend dans la suite du texte entre autres par exemple une alumine comprise dans le groupe composé des aluminés gamma cubique, gamma pseudo-cubique, gamma tétragonale, gamma mal ou peu cristallisée, gamma grande surface, gamma basse surface, gamma issue de grosse boehmite, gamma issue de boehmite cristallisée, gamma issue de boehmite peu ou mal cristallisée, gamma issue d'un mélange de boehmite cristallisée et d'un gel amorphe, gamma issue d'un gel amorphe, gamma en évolution vers delta. Pour les positions des pics de diffraction des aluminés éta, delta et thêta, on peut se référer à l'article de B.C. Lippens, J.J. Steggerda, dans Physical and Chemical aspects of adsorbents and catalysts, E.G. Linsen (Ed.), Academic Press, London. 1970, p.171-211.

Enfin, dans l'exposé qui suit, les analyses par RMS MAS sont réalisées sur un spectromètre de la firme Brüker de type MSL 400, en sonde 4 mm. La vitesse de rotation des échantillons est de l'ordre de 11 kHz. Potentiellement, la RMN de l'aluminium permet de distinguer trois types d'aluminium dont les déplacements chimiques sont reportés ci-après :

- entre 100 et 40 ppm, aluminiums de type tétra-coordinés, notés Al_{IV} ,

- entre 40 et 20 ppm, aluminiums de type penta-coordinés, notés Al_V ,
- entre 20 et -100 ppm, aluminiums de type hexa-coordinés, notés Al_{VI} .

L'atome d'aluminium est un noyau quadripolaire. Dans certaines conditions d'analyse (champs de radiofréquence faible : 30 kHz, angle d'impulsion faible : $\pi/2$ et échantillon saturé en eau), la technique de RMN de rotation à l'angle magique (MAS) est une technique quantitative. La décomposition des spectres RMN MAS permet d'accéder directement à la quantité des différentes espèces. Le spectre est calé en déplacement chimique par rapport à une solution 1M de nitrate d'aluminium. Le signal d'aluminium est à zéro ppm. Nous avons choisi d'intégrer les signaux entre 100 et 20 ppm pour les Al_V et Al_{IV} , ce qui correspond à l'aire 1, et entre 20 et -100 ppm pour Al_{VI} , ce qui correspond à l'aire 2. Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par proportion des Al_{VI} octaédriques le rapport suivant: aire 2/ (aire 1 + aire 2).

Selon un premier mode de la présente invention, le support du catalyseur d'hydrocraquage est un support non zéolitique à base de silice - alumine (c'est-à-dire comprenant silice et alumine) qui comporte les caractéristiques suivantes :

- une teneur massique en silice (SiO_2) supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids, de préférence comprise entre 10 et 80% poids, de manière préférée une teneur en silice supérieure à 20% poids et inférieure à 80% poids et de manière encore plus préférée supérieure à 25% poids et inférieure à 75% poids, la teneur en silice est avantageusement comprise entre 10 et 50 % poids,
- de préférence une teneur en impuretés cationiques inférieure à 0,1%poids, de manière préférée inférieure à 0,05% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025% poids. On entend par teneur en impuretés cationiques la teneur totale en alcalins.
- de préférence une teneur en impuretés anioniques inférieure à 1% poids, de manière préférée inférieure à 0,5% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,1% poids.
- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å, de préférence entre 40 et 120 Å et de manière encore plus préférée entre 50 et 100 Å,

- de préférence un rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ \AA}$ et le $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$, sur le volume poreux total également mesuré par porosimétrie au mercure supérieur à 0,6, de préférence supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
- de préférence un volume V3 compris dans les pores de diamètres supérieurs à $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$, mesuré par porosimétrie au mercure, inférieur à 0,1 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,06 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,04 ml/g.
- de préférence un rapport entre le volume V5 compris entre le $D_{\text{moyen}} - 15 \text{ \AA}$ et le $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$ mesuré par porosimétrie au mercure, et le volume V2 compris entre le $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ \AA}$ et le $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$, mesuré par porosimétrie au mercure, supérieur à 0,6, de manière préférée supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
- de préférence un volume V6 compris dans les pores de diamètres supérieurs à $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$, mesuré par porosimétrie au mercure, inférieur à 0,2 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,1 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,05 ml/g.
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g, de manière préférée compris entre 0,20 et 0,50 ml/g et de manière encore plus préférée supérieur à 0,20 ml/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g, de préférence compris entre 0,20 et 0,50 ml/g;
- une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m²/g, de préférence comprise entre 150 et 500 m²/g,
- de préférence une surface adsorption telle que le rapport entre la surface adsorption et la surface BET soit supérieur à 0,5, de manière préférée supérieur à 0,65 et de manière plus préférée supérieur à 0,8.
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,03 ml/g.
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,025 ml/g.

- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,025 ml/g.
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,01 ml/g.
- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par les alumines rho, chi, kappa, eta, gamma, theta et delta et de manière préférée caractérisé en ce qu'il contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par l'alumine gamma, eta, theta et delta, et de manière plus préférée caractérisé en ce qu'il contient au moins les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et eta, et de manière encore plus préférée caractérisé en ce qu'il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å.

Les spectres RMN MAS du solide de ^{27}Al d'un tel support montrent deux massifs de pics distincts. Un premier type d'aluminium dont le maximum résonne vers 10 ppm s'étend entre -100 et 20 ppm. La position du maximum suggère que ces espèces sont essentiellement de type Al_{VI} (octaédrique). Un deuxième type d'aluminium minoritaire dont le maximum résonne vers 60 ppm s'étend entre 20 et 110 ppm. Ce massif peut être décomposé en au moins deux espèces. L'espèce prédominante de ce massif correspondrait aux atomes d' Al_{IV} (tétraédrique). Pour les supports de ce mode de réalisation de l'invention, avantageusement, la proportion des Al_{VI} octaédriques est supérieure à 50%, de manière préférée supérieure à 60%, et de manière encore plus préférée supérieure à 70%.

Le support peut comprendre au moins deux zones silico-aluminiques, les dites zones ayant des rapports Si/Al inférieurs ou supérieurs au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X. Ainsi un support ayant un rapport Si/Al égal à 0,5 comprend par exemple deux zones silico-aluminiques; l'une des zones a un rapport Si/Al déterminé par MET inférieur à 0,5 et l'autre zone a un rapport Si/Al déterminé par MET compris entre 0,5 et 2,5.

Le support peut comprendre une seule zone silico-aluminique, ladite zone ayant un rapport Si/Al égal au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X et inférieur à 2,3.

Plus précisément, ce premier mode de réalisation de l'invention concerne un support non zéolitique à base de silice - alumine contenant une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice (SiO_2) caractérisé par:

- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m^2/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,01 ml/g.
- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.

Selon un second mode de la présente invention, le support du catalyseur d'hydrocraquage comprend au moins une silice-alumine, ladite silice-alumine comportant les caractéristiques suivantes :

- une teneur pondérale en silice SiO_2 comprise entre 10 et 60%, de préférence entre 20 et 60% et, de manière encore plus préférée entre 30 et 50% en poids,
- une teneur en Na inférieure à 300 ppm poids et, de préférence inférieure à 200 ppm poids,

- un volume poreux total compris entre 0.5 et 1.2 ml/g mesuré par porosimétrie au mercure,
- une surface spécifique supérieure à 200 m²/g et, de préférence supérieure à 250 m²/g, et
- une porosité définie comme suit :

- i) un volume des mésopores dont le diamètre est compris entre 40Å et 150Å, et dont le diamètre moyen varie entre 80 et 120 Å représentant entre 30 et 80% du volume poreux total précédemment défini et, de préférence entre 40 et 70%,
- ii) un volume des macropores, dont le diamètre est supérieur à 500 Å et, de préférence, compris entre 1000 Å et 10000 Å représente entre 20 et 80% du volume poreux total, de préférence, entre 30 et 60% du volume poreux total et, de manière plus préférée, au moins 35% du volume poreux total.

Selon la présente invention, le catalyseur d'hydrocraquage amorphe comprend du palladium et du platine. Ces deux composés font partie de l'élément hydro-déshydrogénant du catalyseur d'hydrocraquage.

L'élément hydro-déshydrogénant peut comprendre, outre le palladium et le platine, soit un ou plusieurs métaux nobles du groupe VIII de la classification périodique des éléments, soit une combinaison d'au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et au moins un métal du groupe VIII.

Le catalyseur d'hydrocraquage peut comprendre, en pourcentage en poids par rapport à la masse totale du catalyseur de 0,2 à 8 % en poids, de préférence de 0,3 à 5 % en poids, de manière plus préférée de 0,4 à 2% en poids de métaux nobles du groupe VIII.

Le catalyseur d'hydrocraquage peut être préalablement soumis à un traitement de réduction permettant de transformer, au moins en partie, les oxydes de métaux nobles en métaux nobles réduits. Une des méthodes préférées pour réaliser la réduction du catalyseur est un traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150 et 650°C et à une pression totale comprise entre 0,1 et 20 MPa. Notons également que toute méthode de réduction ex-situ peut convenir.

A titre d'exemple, une réduction peut comprendre un maintien à une température de 150°C pendant 2 heures, suivi par une montée en température jusqu'à 350°C à raison de 1°C par minute, puis un maintien à 350°C pendant 2 heures. Pendant ce traitement de réduction, le débit d'hydrogène peut être de 1000
5 litres d'hydrogène par litre de catalyseur.

Selon une caractéristique essentielle du procédé de l'invention, l'étape d'hydrocraquage est mise en œuvre à une température T2 inférieure à la température T1 d'hydrosolubilisation, la différence entre T1 et T2 étant comprise entre 5 et 50°C, de préférence entre 10 et 40°C, de manière plus préférée entre 15 et 30°C.

10 Les conditions opératoires utilisées lors de l'étape d'hydrocraquage du procédé selon l'invention peuvent être :

- une température T2 supérieure à 200°C, de préférence comprise entre 250 et 420°C, de manière plus préférée comprise entre 300 et 400 °C, de manière encore plus préférée comprise entre 330 et 380 °C;
- 15 - une pression supérieure à 7,5, de préférence supérieure à 8.2 MPa, de manière plus préférée supérieure à 9,0 MPa, et de manière encore plus préférée supérieure à 11,0 Mpa et inférieure à 20 MPa;
- une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 20h⁻¹, de préférence entre 0,1 et 6h⁻¹, de manière plus préférée entre 0,2 et 3h⁻¹;
- 20 - une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique en litres d'hydrogène par litre d'hydrocarbure soit compris entre 80 et 5000 l/l, de préférence entre 100 et 2000 l/l.

Ces conditions opératoires utilisées lors de l'étape d'hydrocraquage peuvent être établies de manière à atteindre une conversion par passe, en produits ayant un
25 point d'ébullition inférieur à 340°C (et mieux inférieur à 370°C) supérieure à 30% en poids, de préférence comprise entre 40 et 95% en poids.

L'effluent récupéré lors de l'étape d'hydrocraquage est généralement soumis à une étape de séparation dite finale, de manière à séparer les gaz, tels que l'ammoniac, le sulfure d'hydrogène, l'hydrogène, ainsi que les autres gaz légers de
30 l'effluent.

A la suite de cette étape de séparation finale, une distillation atmosphérique peut être mise en œuvre. Dans certains cas, cette distillation atmosphérique est

complétée par une distillation sous vide. La distillation a pour but de réaliser la séparation entre les produits convertis, c'est à dire généralement ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C (et mieux inférieurs à 370°C) et une fraction liquide non convertie.

5 On peut avantageusement distiller à pression atmosphérique pour obtenir plusieurs fractions converties, telles que par exemple des essences, du kérosène, du gasoil et une fraction liquide non convertie ayant un point d'ébullition initial supérieur à 340°C ou encore supérieur à 370°C.

Pour améliorer la séparation finale, on peut ajouter une distillation sous vide.

10 Ce sera le cas par exemple pour distiller le diesel avec une meilleure efficacité.

La fraction liquide non convertie peut être tout ou partie injectée dans le réacteur d'hydrocraquage afin d'y être convertie.

De manière avantageuse, la séparation finale est réalisée avec les moyens de l'étape de séparation mis en œuvre entre les étapes d'hydrorafinage et
15 d'hydrocraquage, lorsque ceux-ci comportent une distillation atmosphérique et éventuellement une distillation sous vide.

Ce procédé permet d'obtenir des niveaux de conversion de la charge en produits dont le point d'ébullition est inférieur à 370°C, supérieur à 70% et de préférence supérieur à 80%. Ce procédé permet également d'obtenir des sélectivités

20 élevées en distillats moyens et plus spécialement en gasoil.

Le gasoil et le kérosène obtenus présentent des qualités excellentes, c'est à dire un indice de cétane élevé et une teneur en soufre faible.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

25

Exemple 1: Préparation d'un catalyseur d'hydrocraquage conforme à l'invention (C1)

La préparation du support S1 conforme à l'invention est décrite ci-après.

30 Les gels de silice-alumine sont préparés en mélangeant du silicate de soude et de l'eau, en envoyant ce mélange sur une résine échangeuse d'ion. On ajoute une solution d'hexahydrate d'aluminium dans l'eau au sol de silice décationisé. Afin d'obtenir un gel, on ajoute de l'ammoniaque, on filtre ensuite le précipité et on

effectue un lavage avec une solution d'eau et d'ammoniaque concentrée jusqu'à que la conductivité de l'eau de lavage soit constante. Le gel issu de cette étape est mélangé avec de la poudre de boehmite Pural de façon à ce que la composition finale du support mixte en produit anhydre soit, à ce stade de la synthèse, égale à 60% Al_2O_3 -40% SiO_2 . Cette suspension est passée dans un broyeur colloïdal en présence d'acide nitrique. La teneur en acide nitrique rajouté est ajustée de telle manière que le pourcentage en sortie de broyeur d'acide nitrique est de 8% rapporté à la masse d'oxyde mixte solide. Ce mélange est ensuite filtré afin de diminuer la quantité d'eau du gâteau mixte. Puis, le gâteau est malaxé en présence de 10% d'acide nitrique puis extrudé. Le malaxage se fait sur un malaxeur bras en Z. L'extrusion est réalisée par passage de la pâte au travers d'une filière munie d'orifices de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés à 150°C, puis calcinés à 550°C, puis calcinés à 700°C en présence de vapeur d'eau.

Les caractéristiques du support S1 sont les suivantes :

- une composition du support en silice-alumine de 60,7% Al_2O_3 et de 39,3% SiO_2 ;
- une surface BET de 258 m^2/g ;
- un volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, de 0,47 ml/g ;
- un diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, de 69 Å;
- un rapport entre le volume V_2 , mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ Å}$ et le $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ Å}$ sur le volume mercure total de 0,89;
- un volume V_3 , mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ Å}$ de 0,032 ml/g ;
- un volume V_6 , mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ Å}$ de 0,041 ml/g ;
- un rapport entre la surface adsorption et la surface BET de 0,83;
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å de 0,012 ml/g ;
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å de 0,0082 ml/g ;

- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å de 0,0063 ml/g;
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å de 0,001 ml/g;
- 5 - un diagramme de diffraction X contenant au moins les raies principales caractéristiques gamma et les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å, le diagramme de diffraction X contenant également les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d
10 compris entre 1,97 Å à 2,00 Å;
- une teneur en sodium atomique de 200 +/- 20 ppm;
- une teneur en soufre atomique de 800 ppm; et
- des spectres RMN MAS du solide de ^{27}Al des catalyseurs montrant deux
15 massifs de pics distincts, un premier type d'aluminium dont le maximum résonne vers 10 ppm s'étendant entre -100 et 20 ppm, la position du maximum suggérant que ces espèces sont essentiellement de type Al_{VI} (octaédrique), un deuxième type d'aluminium minoritaire dont le maximum résonne vers 60 ppm et qui s'étend entre 20 et 100 ppm, ce massif
20 pouvant être décomposé en au moins deux espèces, l'espèce prédominante de ce massif correspondraient aux atomes d' Al_{IV} (tétraédrique), la proportion des Al_{VI} octaédriques étant de 70%.

Le catalyseur contient une seule zone silico-aluminique avec un rapport Si/Al déterminé par microsonde en MET de 0,63.

- 25 Le catalyseur C1 est obtenu par imprégnation à sec du support S1 par une solution aqueuse renfermant des sels de platine et de palladium. Le sel de platine est l'acide hexachloroplatinique $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le sel de palladium est le nitrate de palladium $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau, les extrudés imprégnés sont séchés à 120°C pendant une nuit puis
30 calcinés à 500°C sous air sec. La teneur finale en Pt est de 0.5% en poids. La teneur finale en Pd est de 1,0% en poids.

Exemple 2 : Préparation d'un catalyseur d'hydrocraquage conforme à l'invention (C2)

Le support S2 est une silice-alumine amorphe ayant une composition chimique de 40% poids SiO_2 et de 60% poids Al_2O_3 . Son rapport Si/Al molaire est de 0,56. Sa teneur en Na est de l'ordre de 100-120 ppm poids. Il est sous forme d'extrudés cylindriques de diamètre 1,7 mm. Sa surface spécifique est de $320\text{m}^2/\text{g}$. Son volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure est de 0,83 ml/g. La distribution de pores est bimodale. Dans le domaine des mésopores nous observons un large pic entre 40 et 150 Å avec un maximum en dV/dD vers 70 Å. Sur le support, des macropores ayant une taille supérieure à 500 Å représentant environ 40% du volume poreux total.

Le catalyseur C2 est obtenu par imprégnation à sec du support S2 par une solution aqueuse renfermant des sels de platine et de palladium. Le sel de platine est l'acide hexachloroplatinique $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le sel de palladium est le nitrate de palladium $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau, les extrudés imprégnés sont séchés à 120°C pendant une nuit puis calcinés à 500°C sous air sec. La teneur finale en Pt est de 0.5% pds. La teneur finale en Pd est de 1,0%pds.

Exemple 3 : Evaluation des catalyseurs C1 et C2 dans des conditions conformes à l'invention.

Un distillat sous vide est soumis à une étape d'hydroraffinage sur un catalyseur HR448 commercialisé par Procatalyse, à base de nickel (3,3% en poids), de molybdène (16,5% en poids) supporté sur de l'alumine, en présence d'hydrogène, à une température de 385°C et à une vitesse spatiale horaire de $0,50\text{ h}^{-1}$. Lors de cette étape d'hydroraffinage, la conversion en produits dont le point d'ébullition est inférieur à 370°C est d'environ 35% en poids.

L'effluent produit lors de cette étape d'hydroraffinage est soumis à une étape de séparation permettant de récupérer une fraction $370^\circ\text{C}+$ qui est soumise à une étape d'hydrocraquage.

Les caractéristiques physico-chimiques de la fraction 370+ soumise à l'étape d'hydrocraquage sont décrites dans le Tableau 1:

Tableau 1 : Caractéristiques de la fraction soumise à l'étape d'hydrocraquage.

Densité (20/4)	0,854
Soufre organique (ppm poids)	8
Azote organique (ppm poids)	2
H ₂ S (ppm poids)	5
NH ₃ (ppm poids)	4
Distillation simulée	
Point initial	325°C
Point 5%	366°C
Point 10%	384°C
Point 50%	449°C
Point 90%	527°C
Point final	591°C

5

La fraction soumise à l'étape d'hydrocraquage est introduite dans une unité de test d'hydrocraquage simulant le fonctionnement de la deuxième étape d'un procédé d'hydrocraquage en 2 étapes qui comprend un réacteur à lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up flow"), dans lequel est introduit 50 ml de catalyseur.

10 Les catalyseurs C1 et C2 sont préalablement réduits à 350°C pendant 2 heures sous un débit d'hydrogène de 50 l/h, sous une pression totale de 14 Mpa. Au début de cette étape de réduction, la température est augmentée jusqu'à 350°C avec une vitesse de montée en température de 1°C par minute.

15 Une fois la réduction réalisée, la fraction décrite dans le tableau 1 est ensuite hydrocraquée. Les conditions opératoires de ce test simulant la deuxième étape du procédé d'hydrocraquage en 2 étapes sont les suivantes :

Tableau 2 : Conditions opératoires

Pression totale	14 Mpa
Catalyseur	50 ml
température	365 - 370 - 375°C
débit d'hydrogène	50 l/h
débit de charge	50 ml/h

Les performances catalytiques sont exprimées par la conversion nette en produits ayant un point d'ébullition inférieurs à 370°C, par la sélectivité brute en distillat moyen (coupe 150-370°C) et par le rapport entre le rendement en gasoil et le rendement en kérosène dans la fraction distillat moyen. Elles sont exprimées à partir des résultats de distillation simulée. Ces performances sont déterminées aux différents niveaux de température du test. Pour chaque niveau de température, les performances sont mesurées sur le catalyseur après qu'une période de stabilisation, généralement au moins 72 heures, ait été respectée.

La conversion nette CN est donnée par la formule suivante :

$$CN_{370} = [(\% 370_{\text{effluents}}) - (\% 370_{\text{charge}})] / [100 - (\% 370_{\text{charge}})]$$

avec :

% 370_{effluents} : teneur massique en composés ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C dans les effluents, et

(% 370_{charge} : teneur massique en composés ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C dans la charge.

La sélectivité brute en distillat moyen SB est obtenue comme suit :

$$SB_{\text{distillats moyens}} = [(\text{Fraction } (150^{\circ}\text{C} - 370^{\circ}\text{C})_{\text{effluents}})] / [(\% 370^{\circ}\text{C}_{\text{effluents}})]$$

Le rapport entre le rendement en gasoil et le rendement en kérosène (rapport Go./Ker.) dans la fraction distillat moyen correspond au rapport entre le rendement de la fraction (250°C - 370°C) de l'effluent et le rendement de la fraction (150°C - 250°C) de l'effluent.

Les performances catalytiques obtenues sur les catalyseurs C1 et C2 sont données dans le tableau 3 ci-après.

Tableau 3 : Résultats catalytiques obtenus sur le catalyseur C1 et C2.

Catalyseur	température (°C)	CN 370°C- (% poids)	SB Distillat moyen (% poids)	Rapport Go./Ker. (%poids / %poids)
C1	360	60	77	1,4
C1	370	80	71	1,0
C1	375	90	68	0,7
C2	360	59	75	1,3
C2	370	78	70	0,9
C2	375	89	67	0,6

Les catalyseurs d'hydrocraquage acide amorphe C1 et C2 mis en œuvre dans l'étape d'hydrocraquage permettent d'obtenir des niveaux de conversion élevés en produits ayant un point d'ébullition inférieurs à 370°C, des sélectivités élevées en distillats moyens et ceci en se plaçant à des niveaux de température tels que la température de l'étape d'hydrocraquage est inférieure à la température de l'étape d'hydroraffinage de 10 à 25°C, l'étape d'hydroraffinage étant réalisée à 385°C dans cet exemple.

L'effluent issu de l'hydrocraquage subit une distillation de manière à récupérer la fraction kérosène (composés ayant des points d'ébullition supérieur à 150°C et inférieur à 250°C) et la fraction gasoil (composés ayant des points d'ébullition supérieur à 250°C et inférieur à 370°C). Les fractions kérosène et gasoil sont ensuite analysées. Les caractéristiques de ces coupes sont regroupées dans le tableau 4 en ce qui concerne le kérosène et dans le tableau 5 en ce qui concerne le gasoil.

Tableau 4 : caractéristiques de la fraction kérosène obtenue

Catalyseur	Point de fumée (mm)
C1	27
C2	26

Tableau 5 : caractéristiques de la fraction gasoil obtenue

Catalyseur	Teneur en soufre (ppm poids)	Cétane moteur	Teneur en aromatiques (% poids)	Teneur en polyaromatiques (% poids)
C1	7	57	9,1	1,7
C2	8	56	9,3	1,9

Les catalyseurs d'hydrocraquage acide amorphe C1 et C2 de type PtPd/silice-alumine conformes à l'invention, mis en œuvre dans la deuxième étape d'hydrocraquage du procédé d'hydrocraquage selon l'invention permettent d'obtenir des fractions kérosène et gasoil d'excellentes qualités.

Exemple 5 : Evaluation du catalyseur C1 dans des conditions non conformes à l'invention

Le catalyseur C1 est évalué dans des conditions d'hydrocraquage.

La fraction soumise à l'hydrocraquage est identique à celle décrite dans l'exemple 3 dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau 1.

Avant injection de cette fraction, le catalyseur C1 subit un traitement de réduction dans des conditions opératoires identiques aux conditions opératoires du traitement de réduction décrites dans l'exemple 3.

Une fois la réduction réalisée, la fraction décrite dans le tableau 1 peut être traitée. Les conditions opératoires de ce test, non conformes à l'invention, sont décrites dans le tableau 8. La température de l'étape d'hydrocraquage est égale à la température de l'étape d'hydrorafinage, soit 385°C.

Tableau 8 : Conditions opératoires

Pression totale	14 Mpa
Catalyseur	50 ml
température	385°C
débit d'hydrogène	50 l/h
débit de charge	50 ml/h

Les performances catalytiques obtenues sur le catalyseur C1 dans ces conditions opératoires sont données dans le tableau 9 ci-après.

Tableau 9 : Résultats catalytiques obtenus sur le catalyseur C1.

Catalyseur	température (°C)	CN 370°C- (% poids)	SB Distillat moyen (% poids)	Rapport Go./Ker. (%poids / %poids)
C1	385	100	49	0,6

5

La conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieurs à 370°C est totale, mais la sélectivité en distillats moyens (150-370°C) est très faible.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'hydrocraquage pour la conversion d'une charge d'hydrocarbures, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 - une étape d'hydroraffinage, dans laquelle on met en contact la charge avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydroraffinage, à une température T1, et on récupère un effluent comprenant des produits convertis et des produits non convertis,
- 10 - éventuellement une étape de séparation dans laquelle on sépare au moins une partie des produits convertis formés lors de l'étape d'hydroraffinage et une fraction comprenant les produits non convertis, et
- 15 - une étape d'hydrocraquage, dans laquelle les produits non convertis sont, au moins en partie, mis en contact avec de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur d'hydrocraquage amorphe comprenant un support, du palladium et du platine, à une température T2 inférieure à T1, la différence entre T1 et T2 étant comprise entre 5 et 50°C.

2. Procédé selon la revendication dans lequel la différence entre T1 et T2 est comprise entre 15 et 30°C.

20

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydroraffinage comprend, en outre, au moins un élément dopant déposé sur ledit catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium.

25

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'étape d'hydroraffinage est réalisée à une température T1 allant de 330 à 420°C.

30

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la fraction soumise à une étape d'hydrocraquage est essentiellement constituée par des produits ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la teneur en azote organique de la partie de la fraction comprenant les produits non convertis soumise à l'étape d'hydrocraquage est inférieure à 10 ppm en poids et la teneur en soufre organique de la partie de la fraction comprenant les produits non convertis soumise à l'étape d'hydrocraquage est inférieure à 100 ppm en poids.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la teneur en H₂S de la partie de la fraction comprenant les produits non convertis soumise à l'étape d'hydrocraquage est inférieure à 100 ppm en poids et la teneur en NH₃ de la partie de la fraction comprenant les produits non convertis soumise à l'étape d'hydrocraquage est inférieure à 100 ppm en poids.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le support du catalyseur d'hydrocraquage est une silice-alumine amorphe.

15

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le support du catalyseur d'hydrocraquage comprend :

- une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice (SiO₂)
- 20 - un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
- 25 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m²/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- 30 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0.01 ml/g.

- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.

5 10. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le support du catalyseur d'hydrocraquage présente les caractéristiques suivantes :

- une teneur pondérale en silice SiO_2 comprise entre 10 et 60%,
- une teneur en Na inférieure à 300 ppm poids,
- un volume poreux total compris entre 0,5 et 1,2 ml/g mesuré par
- 10 porosimétrie au mercure,
- une surface spécifique supérieure à $200 \text{ m}^2/\text{g}$, et
- une porosité définie comme suit :

15 iii) un volume des mésopores dont le diamètre est compris entre 40 \AA et 150 \AA , et dont le diamètre moyen varie entre 80 et 120 \AA représentant entre 30 et 80% du volume poreux total précédemment défini,

 iv) un volume des macropores, dont le diamètre est supérieur à 500 \AA et, de préférence, compris entre 1000 \AA et 10000 \AA représente entre 20 et 80% du volume poreux total.

20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'étape d'hydrocraquage est réalisée à une température T_2 comprise entre 300 et 400°C .



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1... 

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		CGB/BD
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 02200
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDE D'HYDROCRAQUAGE EN DEUX ÉTAPES UTILISANT UN CATALYSEUR AMORPHE À BASE DE PLATINE ET DE PALLADIUM		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE		
DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	BOURGES
	Prénoms	Patrick
Adresse	Rue	27 rue du Château
	Code postal et ville	19 12 15 10 10 RUEIL MALMAISON
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	BENAZZI
	Prénoms	Eric
Adresse	Rue	44 rue le Val Sablons
	Code postal et ville	17 18 14 10 10 CHATOU
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	EUZEN
	Prénoms	Patrick
Adresse	Rue	40 bis avenue de Suffren
	Code postal et ville	17 15 01 15 PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Le 18 février 2003 Jean-Paul NGUYEN Adjoint au Directeur - Propriété Industrielle		